

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-323855

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

B29C 55/04  
// C08J 5/18  
B29K101:12  
B29K105:24  
B29L 7:00

(21)Application number : 08-076508

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : NAKAMURA MASANORI  
SASAKURA MITSUO  
YAMAMOTO SATORU

(30)Priority

Priority number : 07 75999 Priority date : 31.03.1995 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF REINFORCED RESIN SHEET

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a reinforced resin sheet having mechanical strength or heating dimensional stability almost equal to that of a case reinforced by glass fibers by a dry process.

**CONSTITUTION:** A first stretching process orienting the molecular chain of a sheet, a process crosslinking the amorphous part of the sheet after stretching and a second stretching process again stretching the crosslinked sheet to further stretch the folded crystal chain left after the first stretching process are executed to the sheet based on a crystalline thermoplastic resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Partial English Translation of JP 8-323855 A

[0073]

[Example 1]

Resin mixing

As a crystalline thermoplastic resin, a  
5 homopolypropylene (trade name: MAS, M1 = 11, melting point  
163°C, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) 50  
parts by weight, as another polymer to be crosslinked,  
silane-crosslinkable homopolypropylene (trade name: XPM 800H,  
M1 = 11 manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) 50  
10 parts by weight were used and no other resin was added.

[0074]

Sheet formation

The above-mentioned resin was melted and kneaded at a  
resin temperature of 200°C by a 30 mm biaxial extruder,  
15 extruded into a sheet-like shape by a T die, and then cooled  
by cooling rolls to obtain an un-stretched sheet with a  
thickness of 1.5 mm and a width of 50 mm.

[0075]

First stretching step

20 Next, the un-stretched sheet was stretched 10 times at  
feeding speed of 1 m/min by rolls and passed through a  
heating furnace set at an ambient temperature of 140°C and  
pulling at a pulling speed of 10 m/min by rolls.

[0076]

25 Crosslinking

**Partial English Translation of JP 8-323855 A**

Then, the sheet stretched in the above-mentioned manner was immersed in hot water at 90°C for 3 hours to carry out crosslinking treatment.

[0077]

5 Second stretching step

The above-mentioned crosslinked sheet was stretched twice at feeding speed of 1 m/min by rolls and passed through a heating furnace set at an ambient temperature of 165°C and pulling at a pulling speed of 2 m/min by rolls.

10 [0078]

Relaxation step

Next, the above-mentioned stretched sheet was continuously pulled at a pulling speed of 1.9 m/min at 165°C ambient temperature and subjected to relaxation for about 10 seconds during the time.

15 [0079]

The reinforced resin sheet obtained as described above had a width of 40 mm and a thickness of 0.3 mm and was transparent. The physical properties of the reinforced resin sheet were evaluated by the following methods.

(Tensile strength, Tensile elasticity)

According to the tensile strength test of JIS K7113, the tensile physical properties of the reinforced resin sheet were evaluated.

25 [0080]

**Partial English Translation of JP 8-323855 A**

(Coefficient of linear expansion)

As an evaluation method of heating dimensional stability, the coefficient of linear expansion of the reinforced resin sheet was measured by the following method.

5 The reinforced resin sheet was cut into 100 mm length and left in a refrigerator at 0°C for 1 hour and then the vertical size (L0) of the sheet was measured by a slide gauge (Nonius) and successively left in an oven at 85°C for 1 hour and while the sheet being kept at the temperature, 10 the vertical size (L85) was measured by the slide gauge. The coefficient of linear expansion was calculated from the equation: the coefficient of linear expansion =  $(L85 - L0) / (L0 \times 85)$ .

[0081]

15 (Heating adhesion property)

An unsaturated polyester resin (trade name: 7015, manufactured by U-PiCA Company Ltd.) was applied in a thickness of 0.5 mm to the sheet and kept still for 10 minutes and then cured by heating at 130°C in a nitrogen 20 flow. The reinforced resin sheet obtained in such a manner was subjected to a 180°C peeling test for evaluation of the adhesion strength to the unsaturated polyester resin layer and if it was determined that the adhesion interface was found in the broken state, ○ was marked and if the sheet was 25 found easily peeled, × was marked.

**Partial English Translation of JP 8-323855 A**

[0082]

Further, the gel fraction of the reinforced resin sheet was measured as described below. The reinforced resin sheet 40 mg was immersed in p-xylene at 130°C for 24 hours and the weight of the insoluble matter was measured. The ratio (% by weight) of the weight of the insoluble matter to that of the reinforced resin sheet before dissolution was calculated and defined as the gel fraction. The physical properties and the gel fraction of the reinforced resin sheet of Example 1 as described above are shown in Table 1.

[0083]

[Example 2]

A reinforced resin sheet was produced in the same manner as Example 1, except that the mixing of the resin to be used for the reinforced resin sheet was changed as described below and evaluated in the same manner as Example 1.

homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight,  
silane-crosslinkable homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight, and polystyrene (trade name: 679R, manufactured by Asahi Chemical Manufacturing Co., Ltd.) 30 parts by weight.

[0084]

[Example 3]

**Partial English Translation of JP 8-323855 A**

A reinforced resin sheet was produced in the same manner as Example 1, except that the mixing of the resin constituting the reinforced resin sheet was changed as described below and evaluated in the same manner as Example

5 1.

homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight,

silane-crosslinkable homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight, and

10 high density polyethylene (trade name: JX10, MI = 20, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) 30 parts by weight.

In the case of the evaluation of the heating adhesion, in place of the unsaturated polyester, the high density  
15 polyethylene sheet (trade name: JX10, melting point 135°C, formed into 100  $\mu$ m-thick sheet-like shape, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) was used.

**Partial English Translation of JP 8-323855 A**

A reinforced resin sheet was produced in the same manner as Example 1, except that the mixing of the resin constituting the reinforced resin sheet was changed as described below and evaluated in the same manner as Example

5 1.

homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight,

silane-crosslinkable homopolypropylene (same as that in Example 1) 35 parts by weight, and

10 high density polyethylene (trade name: JX10, MI = 20, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) 30 parts by weight.

In the case of the evaluation of the heating adhesion, in place of the unsaturated polyester, the high density  
15 polyethylene sheet (trade name: JX10, melting point 135°C, formed into 100  $\mu$ m-thick sheet-like shape, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation) was used.

(19) 日本国特許庁 (J.P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-323855

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B29C 55/04	7639-4F	B29C 55/04
// C08J 5/18		C08J 5/18
B29K101:12		
105:24		
B29L 7:00		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願平8-76508
(22) 出願日	平成8年(1996)3月29日
(31) 優先権主張番号	特願平7-75999
(32) 優先日	平7(1995)3月31日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72) 発明者	中村 雅則 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内
(72) 発明者	笹倉 満雄 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内
(72) 発明者	山本 哲 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 強化樹脂シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維で補強された場合と略同等の機械的強度や加熱寸法安定性を有する強化樹脂シートを乾式プロセスにより製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートに対し、その分子鎖を配向させる第1延伸工程と、延伸後のシートの非晶部を架橋する架橋工程と、架橋されたシートを再度延伸して第1の延伸工程後に残された折り畳まれた結晶鎖をさらに引き延ばす第2延伸工程とを備える強化樹脂シートの製造方法



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートに対して、その分子鎖を配向させる第1延伸工程と、前記延伸後のシートを架橋する架橋工程と、架橋されたシートを再度延伸する第2延伸工程とを備えることを特徴とする強化樹脂シートの製造方法。

【請求項2】 前記結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートとして、結晶性熱可塑性樹脂と非晶性熱可塑性樹脂とを含むシートを用いる請求項1に記載の強化樹脂シートの製造方法。

【請求項3】 前記分子鎖を配向させる第1延伸工程において、延伸に先立ちシートを予備配向させるために圧延処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の強化樹脂シートの製造方法。

【請求項4】 前記結晶性熱可塑性樹脂として、メルトフローレートが1以上の流動性に優れた樹脂を用いることを特徴とする請求項1に記載の強化樹脂シートの製造方法。

【請求項5】 前記延伸シートに架橋処理を施す工程において、延伸シートを部分架橋することを特徴とする請求項1に記載の強化樹脂シートの製造方法。

【請求項6】 前記第2延伸工程により延伸された延伸シートの内部応力を緩和させる緩和工程をさらに備える請求項1に記載の強化樹脂シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強化樹脂シートの製造方法に関し、特に、結晶性熱可塑性樹脂に配向構造を付与することにより強度等を改善してなる強化樹脂シートの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス繊維強化シートは、合成樹脂シートにガラス繊維を組み合わせるにより機械的強度を高めたガラス繊維強化シートは、各種構造物、建材、成形材などに広く用いられている。この種のガラス繊維強化シートの一例が、例えば、特公昭63-67446号公報に開示されている。ここでは、一方向に延びるように配列されたガラス長繊維を粉末状の熱可塑性樹脂を用いて結合させてシート状としており、いわゆるガラス繊維プリプレグシートとして構成されている。

【0003】 しかしながら、上記ガラス繊維強化シートの製造に際しては、ガラス繊維を緊張させた状態で、樹脂中に供給し、ガラス繊維に樹脂を含浸させる工程を経なければならず、製造工程が煩雑であった。加えて、ガラス繊維を緊張させた状態で一方向に連続的に巻き取りながら各工程を実施するため、ガラス繊維が切断したり、毛羽立ったガラス繊維により皮膚刺激が生じたりするという問題がある。

【0004】 他方、ガラス繊維を用いることなく、素材の耐熱性等の特性を改善する方法が、特開昭63-13

5429号公報に開示されている。この公報に記載の方法では、ポリエチレンとポリプロピレンとからなるゲル状混合物に延伸及び架橋処理を施し、それによって、分子鎖がある方向に配向した状態で架橋されている延伸成形体を得ており、該延伸成形体は耐熱性に優れているとされている。

【0005】 しかしながら、ポリエチレン系延伸体の製造に際し、ディカリンなどの溶媒を必要とする、いわゆるゲル紡糸法が用いられている。そのため、例えば超高分子量ポリエチレン及びポリプロピレンのパウダーを加熱溶媒に溶解させて急冷することによりゲル化し、得られたゲルから溶媒を除去したものを原料とし、さらに加熱や延伸を行う必要があった。その結果、やはり製造工程が煩雑であり、コストが高くつくという問題があった。

【0006】 さらに、特開昭57-91236号公報には、結晶性熱可塑性樹脂であるポリエチレンに架橋処理を施し、しかる後、延伸することにより耐油性を高める方法が開示されている。しかしながら、この方法では、高倍率の延伸は成されておらず、従って、強度はさほど改善されていなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来のガラス繊維強化シートの代替材の欠点を解消し、ガラス繊維を用いることなく、しかも、ガラス繊維で補強された場合と略同等の機械的強度等を発現し得る樹脂強化シートを、溶剤等を用いない乾式プロセスにより効率よく製造し得る方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を達成するために、請求項1に記載の発明に係る強化樹脂シートの製造方法は、結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートに対して、その分子鎖を配向させる第1延伸工程と、前記延伸後のシートを架橋する架橋工程と、一架橋されたシートを再度延伸する第2延伸工程とを備えることを特徴とする。

【0009】 本発明の製造方法により得られた樹脂強化シートでは、上記のようにして構成される繊維構造により機械的強度及び加熱寸法安定性が高められるため、例えば成形に際し加えられる熱により配向構造が容易に緩和することはない。これは、第1延伸工程により配向構造が形成され、さらに架橋した後に第2延伸工程によって延伸されるので、結晶鎖が十分に延ばされ、後で加熱されたとしても結晶鎖が緩和され難いからである。すなわち、第1延伸工程において延伸されたシート中には、未だ多くの折り畳まれた結晶鎖や非晶部分が存在するが、例えば後述する架橋試薬を含有する樹脂にシートを構成する樹脂の融点以下の温度で架橋処理を施すと、上記非晶質部分が選択的に架橋されることになる。従って、再度延伸した場合、シートが破断し難いので、再度

延伸を施すことにより、第1延伸工程後に残された折り畳まれた結晶鎖をさらに引き延ばすことができ、また、架橋している非晶質部分の分子鎖が十分に緊張することにより、機械的強度や加熱寸法安定性が効果的に高められているものと考えられる。

【0010】請求項2に記載の発明では、上記熱可塑性樹脂シートは、結晶性熱可塑性樹脂と非晶性熱可塑性樹脂とを含む。すなわち、結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートは、少なくとも1つの結晶性熱可塑性樹脂を含むものであるが、それ以外に、本発明の強化樹脂シート10の接着性を高めるために、非晶性熱可塑性樹脂を含んでもよい。言い換えれば、本発明の強化樹脂シートでは、結晶鎖が十分に伸長されているため他の樹脂に対する接着性が低くなることがあるが、請求項2に記載のように、非晶性熱可塑性樹脂をも含むシートを用いることにより、強化樹脂シートの接着性を高めることが可能となる。

【0011】請求項3に記載の発明では、分子鎖を配向させる第1延伸工程において、延伸に先立ってシートを予備配向させるために圧延処理が施される。この圧延処理を施すことにより、第1延伸工程に先立って分子鎖が予備配向されるため、第1延伸工程による分子鎖の配向度を高めることができる。

【0012】また、請求項4に記載の発明では、上記結晶性熱可塑性樹脂として、メルトフローレート（以下、MIと略す。）が1以上の流動性に優れた樹脂が用いられ、それによってMIが高い、流動性に優れた樹脂を用いて強化樹脂シートを得ることができる。すなわち、MIが1以上、好ましくは5以上である流動性に優れた低分子量の結晶性熱可塑性樹脂を用いているにもかかわらず、本発明の製造方法によれば機械的強度及び加熱寸法安定性を高めることができる。なお、本明細書における上記MIは、JIS K6760に記載の熱可塑性樹脂の熔融粘度に従って測定される値である。

【0013】請求項5に記載の発明では、上記架橋工程において、シートが部分的に架橋される。この部分的架橋は、シートの非晶部のみを選択的に架橋することを意味し、この場合非晶部とは、請求項2に記載の発明のように非晶性熱可塑性樹脂をも含むシートを用いた場合に限らず、結晶性熱可塑性樹脂のみを用いたシートであっても、内部に非晶性部分が存在するため、この非晶性部分を部分的に架橋する場合も含むものである。このように非晶部を選択的に架橋して部分架橋構造を形成することにより、破断を生じることなく、第2延伸工程により結晶鎖をより一層伸長することができる。それによって、高度な配向構造を実現することができる。

【0014】請求項6に記載の発明では、前記第2延伸工程により延伸された延伸シートの内部応力を緩和させる緩和工程をさらに備え、それによって耐熱寸法安定性がさらに高められる。

【0015】以下、本発明の詳細を説明する。本発明において用いられる結晶性熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレンまたは、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレンなどのポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系樹脂の他、ポリオキシメチレン樹脂、ナイロン66、ナイロン6などのポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステル系樹脂を挙げることができ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。なお、結晶性熱可塑性樹脂を2種以上併用する場合には、これらの熱可塑性樹脂の相溶性が良好であることが望ましい。

【0016】また、請求項2に記載の発明において、結晶性熱可塑性樹脂と併用される非晶性熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、酢酸ビニル系樹脂及び各種熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。これらの非晶性熱可塑性樹脂は、延伸によって配向され難く、結晶構造が形成されにくい、上記結晶性熱可塑性樹脂に加えることにより、強化樹脂シートの熱融着性を高める効果を発揮する。

【0017】なお、上記結晶性熱可塑性樹脂及び非晶性熱可塑性樹脂を含むシートを用いる場合には、結晶性熱可塑性樹脂シートが主体である必要があるため、非晶性熱可塑性樹脂は、結晶性熱可塑性樹脂よりも低い割合で含有されていることが必要である。

【0018】また、用いる結晶性熱可塑性樹脂のMIは1以上が好ましく、より好ましくは5以上、さらに好ましくは7以上である。MIが1以上の低分子量の熱可塑性樹脂は、熔融状態における分子同士のもつれや絡まりが低いので、その結晶は延伸に好適な構造を有する。しかしながら、低分子量化により結晶間を結合する分子が減少するとも考えられるため、本発明では上記架橋工程により架橋処理が施され、それによって物性が改善される。

【0019】上記結晶性熱可塑性樹脂のMIの上限については特に限定されるものではないが、MIは50以下が好ましく、より好ましくは30以下とされる。MIが50を超えると、材料自体がもろくなり、延伸原反の調製自体が困難となることがあるからである。

【0020】以下、本発明の製造方法を工程順に説明する。

#### 結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートの調製

上述した熱可塑性樹脂のうち、少なくとも1種の結晶性熱可塑性樹脂に、必要に応じて非晶性熱可塑性樹脂を混合してなる樹脂組成物を調製する。これらの樹脂の選択に際しては、複数の熱可塑性樹脂を用いる場合には、熱

可塑性樹脂が相溶性に優れていることが好ましい。また、最終的に得られる強化樹脂シートを他の樹脂に接着することが予想される場合には、接着される相手側の熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂を用いることが望ましい。また、場合によっては、各種ブロック共重合体などの相溶化剤を上記樹脂組成物に添加しておいてもよい。

【0021】結晶性熱可塑性樹脂に非晶性熱可塑性樹脂を加える場合には、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対し、非晶性熱可塑性樹脂は5~100重量部の範囲で加えることが好ましい。非晶性熱可塑性樹脂の配合割合が100重量部を超えると、シートにおいて結晶性熱可塑性樹脂が島部を構成し易くなり、延伸によって結晶性熱可塑性樹脂に張力を有効に掛けることができないことがあるからである。また、非晶性熱可塑性樹脂の配合割合が5重量部未満の場合には、接着性を改善する効果を得られないことがある。

【0022】次に、上記樹脂組成物を用いてシートを成形するに際しては、適宜の方法を用いることができ、特に限定されるものではないが、一般的には、熱可塑性樹脂組成物を上記熱可塑性樹脂が十分に溶解する温度で混練機に投入して混練し、シートダイを通してシート状に押出成形し、冷却する方法を採用することができる。

【0023】なお、上記シートの厚みについても特に限定されるものではないが、0.5~4mmの範囲が好ましい。0.5mm未満の場合には、延伸後のシートの厚みが薄くなり過ぎることがあり、4mmを超えると延伸が困難となる場合があるからである。

#### 【0024】第1延伸工程

第1延伸工程に際しての延伸温度は、用いる結晶性熱可塑性樹脂の融点と、該融点よりも70℃低い温度の範囲で行うことが好ましい。融点を超える温度で延伸した場合には、繊維構造を付与することができなくなり、強度を高め得ないことがあるからである。また、融点よりも70℃を超えて低い温度で延伸する場合には、延伸に大きな応力を必要とし、円滑に延伸ができないだけでなく、シートにマイクロボイドが生じたり、白化したりするおそれがあるからである。

【0025】なお、上記融点とは、結晶性熱可塑性樹脂の融点であり、複数の結晶性熱可塑性樹脂を用いる場合には、そのうち最も融点が高い結晶性熱可塑性樹脂の融点をいうものとする。

【0026】第1延伸工程における延伸の具体的な方法は特に限定されず、通常のロール延伸やゾーン延伸等により行い得る。ゾーン延伸とは、シートをヒーターや熱風により局部的に加熱することにより、局部的に延伸するものであるため、延伸に際してのシートの熱劣化を抑制すること、並びにシート幅方向の減少が少なくかつ均一な延伸が可能となることなどの利点を有する。

【0027】ロール延伸法とは、速度が異なる少なくとも一対のロール間にシートを挟み、シートを加熱しつつ

引っ張る方法であり、一軸方向にのみ強く分子鎖を配向させることができる方法である。この場合、一対のロールの速度比が延伸倍率となる。

【0028】また、第1延伸工程における延伸倍率は、使用する結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシート of 材料によっても異なるが、通常、1.5倍~20倍、好ましくは5倍~20倍とされる。延伸倍率が1.5倍未満の場合には、十分に分子鎖を配向させることができないことがあり、20倍を超えると、延伸操作の制御が困難となり、延伸を行い難くなるからである。また、延伸倍率を5倍以上とすることによりシートの強度をより効果的に高めることができるだけでなく、シートに良好な透明性を付与することができる。なお、延伸倍率が高い場合には、微視的にあるいは肉眼観察レベルで、一部に繊維構造を呈する場合がある。

【0029】また、上記透明性が付与されると、後述の架橋工程において紫外線照射によりシートを架橋する場合、より効率よく架橋することができる。この場合、シートの透明性は、JIS K7105のプラスチックの光学的特性試験法に準じた、ヘーズ(曇価)値で表し、透明とは、その値が0~30.0%の範囲をいい、好ましくは0~20.0%である。上記ヘーズ値が30%を超えると、架橋工程において紫外線照射により架橋処理する場合に効率が低下し、十分に架橋されないことがある。

【0030】ロール延伸法を用いた場合には、比較的厚いシートや分子量が低いもろいシートでは、延伸を円滑に行い得ないことがある。この場合には、ロール延伸に先立ち、圧延処理を施すことが望ましい。この圧延処理についても、特に限定されるものではないが、一般的なロール圧延法を用いることができる。

【0031】ロール圧延は、反対方向に回転する一対の圧延ロール間に、該圧延ロール間のクリアランスよりも厚いシートを挿入し、シートの厚みを減少させると同時に長さ方向に伸長させることにより行われる。上記ロール圧延に際してのロールの温度は好ましくは70~120℃、より好適には90~110℃とされる。ロールの温度が70℃未満の場合には、圧延に際してより大きな応力を加えねばならず、均一に圧延することが困難となる場合があり、120℃を超えると、シートが圧延中に溶解し、切断等が生じたりする場合がある。また、圧延に際してのロールの回転速度は特に限定されるものではないが、あまり遅くなると生産性が低下する。

【0032】また、上記圧延に際しての圧延倍率は、好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上とされる。圧延倍率が3倍未満の場合には、分子鎖があまり配向しないため、次に行われる延伸において負担に係るだけでなく、圧延されたシートの厚さが比較的厚くなるため第1延伸工程において均一な延伸を行うことが困難となる

場合があり、極端な場合には、延伸切れを起こしてしまうおそれがある。また、圧延倍率が高くなり過ぎると、圧延に必要な応力が増大するため、シートを均一に圧延することが困難となる場合がある。従って、圧延倍率は、実質的には10倍以下が好ましい。なお、上記圧延倍率とは、以下の式により示されるものである。

【0033】圧延倍率＝圧延前のシートの厚み／圧延後のシートの厚み

上記のように圧延処理を施したシートは、圧延により予め配向処理が施されていることになるため、第1延伸工程における一軸方向の延伸を円滑に行うことができる。

【0034】なお、ゾーン延伸を用いる場合にも、それに先立って圧延工程を実施してもよく、それによって、同様の効果を得ることができる。もっとも、本発明においては、上記圧延工程を行うことなく第1延伸工程を実施してもよい。いずれにしても、圧延や第1延伸工程においては、材料温度が上述した延伸温度及び圧延に際しての温度条件を満たすように、シートの予熱温度、ロール温度、雰囲気温度などを調節することが望ましい。

#### 【0035】架橋工程

本発明では、第1延伸工程に続いてシートを架橋する。本発明における架橋工程は、分子鎖が配向した状態を固定するためにのみ行うものではなく、架橋構造を与えることにより、後で行われる第2延伸工程において一点が集中的に伸びるいわゆるネッキングによる破断を防止し、安定な延伸を可能とするために行われる。従って、架橋密度が、第2延伸工程における延伸倍率及び安定性を大きく左右する。

【0036】この架橋法としては、特に限定されず、例えば、①シラングラフト重合体をシートに含有しておき、熱水処理を行い架橋する方法、②シートに過酸化物を含有させておき、該過酸化物の分解温度以上に加熱して架橋する方法、③紫外線や放射線等を照射して架橋する方法などを挙げることができる。

【0037】先ず、上記①のシラングラフト重合体を用いた架橋方法を説明する。上記シラングラフト重合体としては、特に限定されず、例えば、シラングラフトポリエチレンやシラングラフトポリプロピレン等を例示することができる。なお、上記シラングラフト重合体は、例えば、重合体を不飽和シラン化合物でグラフト変性することにより得ることができる。

【0038】上記不飽和シラン化合物とは、一般式 $R^1SiR^2Y_m$ で表される化合物をいう。但し、 $m$ は0、1、または2である。式中、上記 $R^1$ はビニル基、アリル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；グリシジル基；アミノ基；メタクリル基；γ-クロロエチル基、γ-ブロモエチル基等のハロゲン化アルキル基等の有機官能基である。

【0039】式中、 $R^2$ は脂肪族飽和炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル

基、プロピル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。式中、 $Y$ は加水分解可能な有機官能基を示し、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロピオキシアリールアミノ基等が挙げられ、 $m$ が0または1のとき、 $Y$ 同士は同一であっても、異なってもよい。

【0040】架橋反応速度向上のためには、上記不飽和シラン化合物としては、一般式 $CH_2=CHSi(OA)_m$ で表されるものが好ましい。式中、 $A$ は好ましくは、炭素数1～8、さらに好ましくは炭素数1～4の脂肪族飽和炭化水素基である。 $CH_2=CHSi(OA)_m$ で表される好ましい不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。

【0041】上記シラングラフト重合体の製造方法としては、一般的な製法が用いられ、特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレン、 $R^1SiR^2Y_m$ （式中、 $R^1$ は、オレフィン性の不飽和な1価の炭化水素基またはハイドロカーボンオキシ基であり、各 $Y$ は、加水分解し得る有機官能基であり、 $R^2$ は基 $R^1$ か基 $Y$ である。）で表される不飽和シラン化合物及び有機過酸化物を反応させ、シラン変性ポリエチレンを得る方法が挙げられる。

【0042】シリル基を有する上記シラングラフト重合体は、例えば、 $Y$ がメトキシ基である場合には、これが水と接触することにより、加水分解して水酸基となり、異なる分子の水酸基同士が反応し、 $Si-O-Si$ 結合を形成して、シラングラフト重合体同士が架橋する。

【0043】シラングラフト重合体を混合する方法は、均一に混合し得る方法であれば、特に限定されない。例えば、熱可塑性樹脂及びシラングラフト重合体を1軸または2軸押出機に供給し、熔融混練する方法、ロールを用いて熔融混練する方法、ニーダーを用いて熔融混練する方法等が挙げられる。

【0044】前述の水処理方法は、水中に浸漬する方法のほか、水蒸気にさらす方法も含まれ、かかる場合、100℃より高い温度で処理する場合には、加圧下において行えばよい。

【0045】上記水処理の際の水及び水蒸気の温度が低いと、架橋反応速度が低下し、また、高すぎるとシートが軟化融着してしまうので、50～130℃が好ましく、90～120℃が特に好ましい。

【0046】また、水処理する際の時間が短いと、架橋反応が完全に進行しない場合があるので、水処理時間は5～12時間の範囲とすることが好ましい。また、シラングラフト重合体を用いてシラン架橋する場合には、必要に応じてシラン架橋触媒を用いてもよい。シラン架橋触媒は、シラングラフト重合体同士の架橋反応を促進するものであれば、特に限定されず、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫

ジラウレート、オクタン酸錫、オレイン酸錫、オクタン酸鉛、2-エチルヘキサノ酸亜鉛、オクタン酸コバルト、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

【0047】次に、前述した②の上記過酸化物により熱可塑性樹脂を架橋する方法について述べる。本方法において用いられる過酸化物は特に限定されず、例えば、ジブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ターシャルブチルクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド等が挙げられ、過酸化物の分解温度が樹脂の押し出し温度の範囲にあるので、ジクミルパーオキサイド、ターシャルブチルクミルパーオキサイドが好ましく、ジクミルパーオキサイドが特に好ましい。

【0048】過酸化物の添加量が、多すぎると、樹脂分解反応が進行しやすくなり、シートが着色し、また、少なすぎると、熱可塑性樹脂の架橋が不十分となることがあるので、熱可塑性樹脂100重量部に対して、過酸化物の添加量は0.5～5重量部が好ましく、1～3重量部が特に好ましい。

【0049】次に、上記③の紫外線や放射線を照射し、熱可塑性樹脂を架橋する方法について述べる。放射線の照射量が多すぎると、架橋が掛かりすぎ、また、少なすぎると架橋が十分でないので、放射線照射量は、1～20Mradが好ましく、3～10Mradが特に好ましい。

【0050】放射線を照射する方法は、特に限定されず、例えば、2台の電子線発生装置を用い、その間を熱可塑性樹脂を通過させ、熱可塑性樹脂に電子線を照射する方法等が挙げられる。

【0051】上記紫外線を照射して架橋する方法では、紫外線源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を好適に用い得る。ランプと延伸シートとの照射に際しての距離は、50～300mmが好ましく、50mmより近い場合には、ランプの放射熱により延伸シートが収縮する場合があり、300mmを超えると、照射効率が悪くなる。紫外線の照射に際しての強度は特に限定されないが、通常1.0mWh/cm<sup>2</sup>程度とすることが好ましい。照射時間が短い程、工程を短縮するには有利であるが、架橋効率との兼ね合いから、通常、1分以下が好ましい照射時間である。

【0052】架橋度については、ゲル分率で評価するのが好ましく、ここでゲル分率とは測定する樹脂を130℃のパラキシレンに24時間浸漬した後の不溶解分の溶解前の樹脂に対する割合(重量%)である。上記ゲル分率は、通常、1重量%以上、90重量%以下の範囲とされ、好ましくは10～80重量%である。ゲル分率が1重量%未満では、架橋不足により、物性を改善することが十分でない場合があり、90重量%を超えると、樹脂の伸びが損なわれ、第2延伸工程において円滑に延伸できないことがある。

【0053】また、好ましくは、請求項5に記載のように上記延伸シートに部分架橋構造を与えるように架橋処理を行う。部分架橋構造を与える架橋法とは、結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートの非晶部分を選択的に架橋し得る方法であり、以下の2つの方法に大別される。

【0054】1. 主となる結晶性熱可塑性樹脂に対し、該熱可塑性樹脂よりも架橋し易い別の熱可塑性樹脂を混練し分散させた後、該別の樹脂を主に架橋させる。この場合、別の樹脂の架橋体と、結晶性熱可塑性樹脂とは、主に結晶性熱可塑性樹脂中の非晶部において交絡点をもち、該交絡点において物理的架橋構造が形成されると考えられる。なお、上記「別の熱可塑性樹脂」とは、主となる結晶性熱可塑性樹脂と同種の樹脂で架橋し易く変性されたものであってもよい。

【0055】2. 結晶性熱可塑性樹脂に架橋試薬を溶融混練した後、熱可塑性樹脂の融点以下の温度で架橋反応を行わせる方法であり、この方法では、架橋試薬は、結晶中には存在し難く非晶部に主に溶解していると考えられる。従って、架橋反応においては、結晶性熱可塑性樹脂中の非晶部が選択的に部分架橋されると考えられる。

【0056】上記1の例としては、ポリブタジエンゴム、液状ブタジエンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル系樹脂などの紫外線架橋により架橋し易い樹脂を混練した後、延伸シートに紫外線を照射する方法や、前述したシラン架橋性熱可塑性樹脂のように水架橋し易い樹脂を混練後に熱水架橋する方法などを挙げることができる。

【0057】上記主となる結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対する異種の熱可塑性樹脂の配合量については、1～200重量部が好ましい。1重量部未満では、異種の熱可塑性樹脂を加えた効果が少なく、200重量部を超えると強化樹脂シートにおける機械的強度を損なうおそれがある。

【0058】また、上記部分架橋方法の2の例としては、結晶性熱可塑性樹脂に対し、過酸化物、光重合開始剤などのラジカル発生剤あるいは多官能モノマーなどの架橋助剤を配合した後に、電子線や紫外線を照射する方法が挙げられる。

【0059】過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリブチルペルオキシヘキシン-3、ターシャリブチルクミルパーオキサイドなどを好適に用いることができる。

【0060】上記光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ベンジル、ベンゾイン、ミヒラーケトンなどを挙げることができるが、中でもベンゾフェノンやチオキサントンなどの水素引き抜き型光重合開始剤が好適に用いられる。

【0061】また、上記架橋助剤としては、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレー

トなどを好適に用いることができる。

【0062】配合量としては、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対し、上記過酸化物、光重合開始剤及び多官能モノマーは、0.1～5重量部が好適である。0.1重量部未満では架橋効果が小さくなり、5重量部を超えると押出中に気泡などを発生し、後で行われる第2延伸工程における延伸に不都合を生じるおそれがある。なお、部分架橋の場合の架橋度は、上述したゲル分率の範囲のうち、より好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは5～50重量%である。

#### 【0063】第2延伸工程

上記のように架橋した後、本発明では架橋されたシートを再度延伸する第2延伸工程が実施される。第2延伸工程においても、延伸方法自体は特に限定されるものではなく、前述した乾式延伸法である通常のロール延伸法やゾーン延伸法を用いることができる。もっとも、延伸に際してのシートの熱劣化の抑制、並びにシートの幅方向の減少の抑制のためには、ゾーン延伸を用いることが好ましい。

【0064】本発明では、架橋後にこの第2延伸工程を実施するが、これは、架橋構造が形成されることにより、一点が集中的に延びて破断に至る現象を防止することができるので、架橋後に再度延伸したとしても破断が生じ難いからである。すなわち、破断を生じることなく第2延伸工程によって架橋構造を通して延伸応力を伝達することにより、より高倍率の延伸を実現することができ、それによって分子鎖をより一層高度に配向し得るからである。

【0065】第1延伸工程では、延伸温度は、熱可塑性樹脂の融点以下の温度とする必要があったが、第2延伸工程においては、第1延伸工程及び架橋工程をしているため、融点が不明確となっており、従って熱可塑性樹脂の通常の融点以上においても融解しない結晶がかなり存在している。従って、第1延伸工程に比べて高い温度で、すなわち未架橋の熱可塑性樹脂の融点以上の温度で延伸することもできる。

【0066】従って、好ましい延伸温度の上限は、熱可塑性樹脂の融点以上、融点から30℃高い温度までの範囲で選択することができる。もっとも、熱可塑性樹脂の融点より30℃を超えた高い温度で延伸すると、物性を損なうおそれがある。また、延伸温度の下限は、熱可塑性樹脂の融点よりも70℃低い温度となる。延伸温度が熱可塑性樹脂の融点よりも70℃低い温度よりもさらに低い場合には、延伸に際して大きな延伸応力が必要となり、かつ円滑な延伸を行うことができないことがある。

【0067】また、延伸倍率は、好ましくは、1.1～5.0倍である。第2延伸工程の延伸倍率が1.1倍未満では、延伸による耐熱性付与効果が小さく、5.0倍を超えるとシートにひびや切断等の不具合がでることがある。より好ましくは、延伸倍率は1.2倍以上とされ

る。

【0068】さらに、シートの強度及び弾性率をより一層高めるには、必要に応じて行われる第1延伸工程の前の圧延に際しての圧延倍率、第1延伸工程における延伸倍率及び第2延伸工程における延伸倍率の総延伸倍率 $(= (\text{圧延倍率}) \times (\text{第1延伸工程の延伸倍率}) \times (\text{第2延伸工程の延伸倍率}))$ を15倍以上、さらに好ましくは20倍以上とすれば、より一層強度及び弾性率に優れた強化樹脂シートを得ることができる。なお、第1延伸工程の場合と同様、延伸倍率が高い場合には、微視的にあるいは肉眼観察レベルで、一部に繊維構造を呈する場合がある。

#### 【0069】緩和工程

請求項6に記載のように、本発明においては、好ましくは、上記第2延伸工程の後に、延伸されたシートの内部応力を緩和させる緩和工程が実施される。第2延伸工程によって再度延伸されたシートは、予め架橋された後に延伸されているため、内部に含まれる架橋構造を有する非晶鎖部においてはかなりの内部応力を有している。従って、第2延伸工程を経たシートをそのまま冷却した場合には、上記内部応力がシート内に残存することになり、強化樹脂シートの寸法安定性が損なわれる場合がある。すなわち、強化樹脂シートを加熱した場合、強化樹脂シートが不可逆的に収縮を生じることがある。そこで、好ましくは、第2延伸工程後に、シートを緩和させる上記工程が実施される。

【0070】緩和方法については、特に限定されるものではなく、上述した内部応力を緩和するために、第2延伸工程により延伸されたシートを無応力下に放置し、例えば、第2延伸時の温度にてシートを短時間(1～60秒)放置する方法、あるいは第2延伸工程における延伸温度よりも高い温度において短時間放置する方法などを用いることができる。また、上記第2延伸工程後に連続的に緩和工程を実施してもよく、その場合には、第2延伸工程をロール延伸により行った場合には、より速度の小さなロールを介して延伸されたシートを収縮させることにより連続的に緩和工程を実施することができる。

【0071】なお、緩和工程における強化樹脂シートの縮み率は、約3%～8%ほどとすることが好ましい。縮み率が3%未満の場合には、内部応力の開放が十分でないことがあり、得られた強化樹脂シートの加熱寸法安定性が低下する場合があり、8%を超えると、強度や物性が低下してしまうおそれがあるからである。

#### 【0072】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を比較例と共に説明することにより、本発明を明らかにする。

#### 【0073】【実施例1】

##### 樹脂の配合

結晶性熱可塑性樹脂として、ホモポリプロピレン(三菱化学社製、商品名:MA3、MI=11、融点163

℃) 50重量部と、架橋させる別の高分子としてシラン架橋性ホモポリプロピレン(三菱化学社製、商品名: XPM800H, MI=1.1) 50重量部とを用い、他の樹脂は加えなかった。

#### 【0074】シートの成形

上記樹脂を、30mm二軸押出機にて200℃の樹脂温度で熔融混練し、Tダイにてシート状に押し出した後、冷却ロールで冷却し、厚み1.5mm、幅50mmの未延伸シートを得た。

#### 【0075】第1延伸工程

次に、上記未延伸シートを繰り出し速度を1m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度140℃に設定された加熱炉を通して、引き取り速度10m/分のロールで引き取り、10倍に延伸した。

#### 【0076】架橋

次に、上記のようにして延伸されたシートを、90℃の熱湯に3時間浸漬することにより架橋処理した。

#### 【0077】第2延伸工程

上記架橋シートを繰り出し速度1m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度を165℃に設定された加熱炉を通して、引き取り速度を2m/分のロールで引き取り、2倍に延伸した。

#### 【0078】緩和工程

次に、上記再延伸シートを連続して、165℃の雰囲気下において、1.9m/分の引き取り速度で引き取り、その間で約10秒間緩和させた。

【0079】上記のようにして得られた強化樹脂シートは、幅40mm、厚み0.3mmであり、透明であった。この強化樹脂シートの物性を以下の方法により評価した。

(引張強度、引張弾性率) JIS K7113の引張試

ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
シラン架橋性ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
ポリスチレン(旭化学社製、商品名: 679R)	30重量部

【0084】〔実施例3〕シートを構成する樹脂の配合を、下記のようにしたこと以外は実施例1と同様にして

ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
シラン架橋性ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
高密度ポリエチレン	30重量部

(三菱化学社製、商品名: JX10、MI=2.0、融点135℃)

但し、加熱接着性の評価に際しては、不飽和ポリエステル樹脂に代えて、高密度ポリエチレンシート(三菱化学社製、商品名: JX10を100μmの厚みにシート成形したもの)を用いた。

#### 【0085】〔実施例4〕

##### 未延伸シートの成形

MI=1.1の高密度ポリエチレン樹脂(三菱化学社製、商品名: HY540)100重量部に対し、光重合開始剤としてベンゾフェノン(日本火薬社製)を1.0

験方法に準じて、強化樹脂シートの引張物性を評価した。

【0080】(線膨張率)耐熱寸法安定性の評価方法として、強化樹脂シートの線膨張率を以下の方法により測定した。強化樹脂シートを100mmの長さに切り取り、0℃の冷蔵庫に1時間放置した後、ノギスを用いてシートの縦寸法(L0)を測定し、次に85℃のオーブンに入れ1時間放置した後、その温度にシートを維持した状態でノギスによりサンプルの縦寸法(L85)を測定した。そして、線膨張率=(L85-L0)/(L0×85)を求めた。

【0081】(加熱接着性)シート上に不飽和ポリエステル樹脂(ユピカ社製、商品名: 7015)を0.5mmの厚みに塗り、10分間放置した後、窒素気流下で130℃に加熱して硬化させた。このようにして得られた強化樹脂シートは、不飽和ポリエステル樹脂層との密着性を評価するために、180°剥離テストにより、接着界面が材破状態であると判断されたものを○とし、それ以外の簡単に剥がれる場合を×とした。

【0082】また、上記強化樹脂シートのゲル分率を以下の要領で測定した。強化樹脂シート40mgを130℃のパラキシレンに24時間浸漬した後、不溶解分の重量を測定した。この不溶解分の重量の溶解前の強化樹脂シート重量に対する割合(重量%)を算出し、ゲル分率とした。上述した実施例1の強化樹脂シートの物性及びゲル分率を下記の表1に示す。

【0083】〔実施例2〕強化樹脂シートを用いる樹脂の配合を、下記のようにしたこと以外は、実施例1と同様にして強化樹脂シートを製造し、実施例1と同様に評価した。

ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
シラン架橋性ホモポリプロピレン(実施例1と同じもの)	35重量部
ポリスチレン(旭化学社製、商品名: 679R)	30重量部

強化樹脂シートを調製し、物性を評価した。

重量部混合してなる樹脂組成物を、30mm二軸押出機にて樹脂温度を200℃で熔融混練し、Tダイにてシート状に押し出し、冷却ロールで冷却し、厚み1.0mm、幅100mmの未延伸シートを得た。

#### 【0086】圧延工程

上記未延伸シートを、表面温度を100℃に設定された6インチロールを用いて圧延倍率4倍となるようにロール圧延を行った。

#### 【0087】第1延伸工程

さらに、上記圧延に続いて、シートを繰り出し速度2m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度85℃に設定され



た加熱炉を通して、引き取り速度6m/分のロールで引き取り、3倍にロール延伸した。この延伸により、シートの幅が60mm、厚みが0.2mmとなり、該シートは透明であった。

#### 【0088】架橋工程

上記延伸シートを、高さ80mmに設定された1本の高圧水銀灯の下を連続的に速度0.5m/分の通過させ、延伸シートを架橋した。この場合、シートが受けた照度を測定したところ、1.35mWh/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0089】第2延伸工程

続いて、上記架橋処理されたシートを、雰囲気温度150℃に設定された加熱炉を通して、繰り出し速度1m/分のロールで繰り出し、引き取り速度1.5m/分のロールで引き取り、1.5倍に延伸し、強化樹脂シートを得た。

【0090】得られた強化樹脂シートは、幅50mm、厚み0.12mmであり、透明であった。このようにして得た強化樹脂シートの物性を、加熱接着性を除いて実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表1に示す。

#### 【0091】〔実施例5〕

##### 未延伸シートの成形

高密度ポリエチレン樹脂（三菱化学社製、商品名：HJ560W、MI=7、融点133℃）100重量部に對し、光重合開始剤としてベンゾフェノン（日本火薬社製）を1.0重量部混合してなる樹脂組成物を、30mm二軸押出機にて樹脂温度を200℃で熔融混練し、Tダイにてシート状に押出し、冷却ロールで冷却し、厚み1.0mm、幅100mmの未延伸シートを得た。

#### 【0092】圧延工程

上記未延伸シートを、表面温度を100℃に設定された6インチロールを用いて圧延倍率4倍となるようにロール圧延を行った。

#### 【0093】第1延伸工程

さらに、上記圧延に続いて、シートを繰り出し速度2m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度85℃に設定された加熱炉を通して、引き取り速度8m/分のロールで引き取り、4倍にロール延伸した。この延伸により、シートの幅が50mm、厚みが0.11mmとなり、該シートは透明であった。

#### 【0094】架橋工程

上記延伸シートを、高さ80mmに設定された1本の高圧水銀灯の下を連続的に速度0.5m/分の通過させ、延伸シートを架橋した。この場合、シートが受けた照度を測定したところ、1.35mWh/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0095】第2延伸工程

続いて、上記架橋処理されたシートを、雰囲気温度100℃に設定された加熱炉を通して、繰り出し速度1m/分のロールで繰り出し、引き取り速度1.5m/分のロールで引き取り、1.5倍に延伸し、強化樹脂シートを

得た。

【0096】得られた強化樹脂シートは、幅40mm、厚み0.10mmであり、透明であった。このようにして得た強化樹脂シートの物性を、加熱接着性を除いて実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表1に示す。

【0097】〔実施例6〕第1延伸工程において、延伸温度を80℃に設定したゾーン延伸機を用いて約4倍に延伸したこと、並びに第2延伸工程においても上記ゾーン延伸機を用いて約1.5倍に延伸したことを除いては、実施例5と同様にして、強化樹脂シートを作製し、かつ実施例1と同様にして加熱接着性を除いて物性評価を行った。

【0098】〔実施例7〕圧延倍率を8倍、第1延伸工程の延伸倍率を1.8倍としたことを除いては、実施例5と同様にして強化樹脂シートを作製し、加熱接着性を除いて実施例1と同様にして物性を評価した。

【0099】〔実施例8〕高密度ポリエチレン（三菱化学社製、商品名：HJ560W、MI=7、融点133℃）100重量部と、エチレン-酢酸ビニル共重合体（三菱化学社製、商品名：LV660）10重量部と、光重合開始剤としてベンゾフェノン1.0重量部とを混合した樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例5と同様にして強化樹脂シートを作製し、加熱接着性を除いて実施例1と同様にして物性を評価した。結果を下記の表1に示す。

#### 【0100】〔実施例9〕

##### 未延伸シートの成形

高密度ポリエチレン（実施例5で用いたもの）100重量部に、紫外線で架橋し易いゴム系高分子オリゴマー（日本合成ゴム社製、商品名：JSR RB830、MI=3）5重量部及び光重合開始剤としてベンゾフェノン0.3重量部を混合し、30mm二軸押出機にて樹脂温度200℃で熔融混練し、Tダイにてシート状に押出、冷却ロールで冷却し、厚み1.0mm、幅100mmの未延伸シートを得た。

#### 【0101】第1延伸工程

上記未延伸シートを繰り出し速度1.0m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度85℃に設定された加熱炉を通して、引き取り速度10m/分のロールで引き取り、10倍に延伸し、巻き取った。第1延伸工程により得られたシートは、幅50mm、厚み0.2mmであり、透明度はJIS K7105 6.4に準じて測定したヘーズ（曇価）値を測定したところ、ヘーズ値H=7.1%であり透明であった。

#### 【0102】架橋

上記延伸シートを、高さ80mmに設定した高圧水銀灯の下を連続的に速度0.5m/分で通過させ、架橋した。このとき、シートの受けた照度を測定したところ、1.35mWh/cm<sup>2</sup>であった。



## 【0103】第2延伸工程

上記のようにして架橋されたシートを、雰囲気温度120℃に設定された加熱炉を通過させて、繰り出し速度1.0m/分のロールで繰り出し、引き取り速度2.0m/分のロールで引き取り、2倍に延伸し、巻き取った。再延伸されたシートは、幅40mm、厚み0.12mmであった。上記のようにして得た強化樹脂シートの物性を、加熱接着性を除いて、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表1に示す。

【0104】【実施例10】用いたゴム系高分子オリゴマーとして、液状ゴム（日本石油化学社製、商品名：ポリブタジエンB-700、平均分子量=700）とし、添加量を5重量部から2重量部としたこと以外は、実施例9と同様にして、強化樹脂シートを作製した。第1延伸工程後の透明度は、ヘーズ値=9.4%であった。また、強化樹脂シートの加熱接着性を除く物性評価を実施例1と同様にして行った。結果を下記の表1に示す。

【0105】【実施例11】高分子オリゴマーを用いずに代わりに非晶性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体（三菱化学社製、商品名：LV660、MI=2.8）を用い、光重合開始剤としてのベンゾフェノン0.3重量部を添加したこと以外は、実施例9と同様にして強化樹脂シートを作製した。第1延伸工程後の透明度は、上記ヘーズ値H=13.2%であった。上記のようにして得た強化樹脂シートの加熱接着性を除き、物性評価を実施例1と同様にして行った。結果を下記の表1に示す。

【0106】【実施例12】実施例9において、用いた光重合開始剤をチオキサソノンとしたこと以外は、全て実施例9と同様にして強化樹脂シートを作製した。得られた強化樹脂シートの物性を、加熱接着性を除き実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表1に示す。

【0107】【実施例13】実施例2において、シートの配合を結晶性熱可塑性樹脂としてホモポリプロピレン（三菱化学社製、商品名：MA3、MI=11、融点163℃）75重量部及びシラン架橋性ホモポリプロピレン（三菱化学社製、商品名：XPM800H、MI=11）35重量部とし、非晶性熱可塑性樹脂を加えなかったこと以外は全て実施例2と同様とし、強化樹脂シートを作製した。

【0108】上記強化樹脂シートについて加熱接着性評価を実施例2と同様にして行ったが、完全な界面剥離状態であると判断され、接着性が低いことが確認された。結果を表1に示す。

【0109】【実施例14】圧延倍率を2倍、第1延伸工程の延伸倍率を4倍としたこと以外は、実施例4と同様にして強化樹脂シートを作製し、実施例4と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0110】【比較例1】実施例1において、樹脂の配合として、ホモポリプロピレン（三菱化学社製、商品

名：MA3、MI=11）100重量部のみを用い、架橋成分を用いなかった。また、第2延伸工程における延伸温度を140℃とした。これら以外については、全て実施例1と同様にして強化樹脂シートを作製し、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表2に示す。

【0111】【比較例2】実施例1において、第2延伸工程の延伸倍率を1倍として延伸しなかったこと以外は、実施例1と同様にして強化樹脂シートを作製し、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表2に示す。

【0112】【比較例3】実施例4において、高密度ポリエチレンとして、MI=0.04のポリエチレン（三菱化学社製、商品名：HF111）を用いたこと以外は、実施例4と同様にして強化樹脂シートを作製した。この場合、延伸工程が不安定でシートが破断しかけたため、第1延伸工程の延伸倍率を1.3倍、第2延伸工程の延伸倍率は1.2倍に変更して強化樹脂シートを作製した。得られた強化樹脂シートにつき、加熱接着性を除き実施例4と同様にして物性を評価した。結果を表2に示す。

【0113】【比較例4】実施例4において、光重合開始剤を加えず、さらに架橋処理を電子線照射で行ったこと以外は、実施例4と同様にして強化樹脂シートを作製した。この場合架橋構造は全体架橋構造をとると考えられ、第2延伸工程における延伸安定性が低く、延伸切れを起こしかけたため、第2延伸工程の延伸倍率は1.3倍とした。架橋処理は、エリアビーム型照射装置キューatronを用い、常温にて20Mradの照射強度で架橋処理を行った。得られた強化樹脂シートの物性を加熱接着性を除き、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表2に示す。

【0114】【比較例5】ガラス繊維ロービング（日東紡ガラスファイバー社製、商品名：RS480PA549）25重量部に対し、ロービングが完全に解繊された状態、かつ一方方向に並んだ状態で塩化ビニル樹脂粉末（チッソ社製、MY）75重量部を粉体含浸し、加熱接着させた。接着に際しては、180℃に加熱されたプレスにて、圧力100kg/cm<sup>2</sup>で1分間圧着させる方法を取った。得られた強化樹脂シートの物性を、加熱接着性を除き実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0115】【比較例6】実施例4において、架橋処理を施さずに2度目の延伸を試みたところ、1.2倍前後の破断し、延伸不可能であった。結果を表2に示す。

【0116】【比較例7】実施例9において、異種高分子材料を加えなかったこと、並びに紫外線架橋を行わなかったこと以外は、実施例9と同様にして強化樹脂シートを作製した。但し、第2延伸工程では延伸切れが生じた。結果を表2に示す。

【0117】【比較例8】実施例9において、ゴム系オ

リゴマーを用いずに非晶性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂 EVA (三菱化学社製、商品名: LV660、MI=28) を用い、さらに光重合開始剤ベンゾフェノン 0.1 重量部を添加し、紫外線架橋を行わなかったこと以外は、実施例 9 と同様に強化樹脂シ

ートを作製した。但し、第 2 延伸工程においては延伸切れを生じた。結果を表 2 に示す。

【0118】

【表 1】

	圧延倍率	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	線膨張率	ゲル分率 (%)	加圧接着性
実施例 1	なし	4065	79474	-0.7	25.0	×
実施例 2	なし	2213	53538	-1.7	17.0	○
実施例 3	なし	3060	64714	-2.0	20.0	○
実施例 4	4	4720	259000		54.0	
実施例 5	4	5280	327000		48.0	
実施例 6	4	5450	364100		48.0	
実施例 7	8	4970	286400		49.0	
実施例 8	4	5730	371000		45.0	
実施例 9	なし	6080	235800		17.5	
実施例 10	なし	5782	280300		1.0	
実施例 11	なし	5580	242000		8.1	
実施例 12	なし	5010	184100		6.9	
実施例 13	なし	3890	58460	-0.5	18.0	
実施例 14	2	3900	137000		59.0	

【0119】

【表 2】

	圧延倍率	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	線膨張率 ×(10 <sup>-5</sup> )	ゲル分率 (%)
比較例 1	なし	785	14470	5.8	0
比較例 2	なし	1125	29068	4.5	21.0
比較例 3	4	3930	57400		39.0
比較例 4	4	4640	89200		29.0
比較例 5	—	4707	81853		—
比較例 6	4	— 破 断 —			—
比較例 7	なし	4990	100000		0
比較例 8	なし	4120	82300		0

【0120】

【発明の効果】請求項 1 に記載の発明では、第 1 延伸工程において結晶性熱可塑性樹脂を主体とするシートにおいて分子鎖が所定の方向に配向された配向構造が付与された後、延伸シートが架橋処理された後に、第 2 延伸工程において再度延伸して結晶鎖をさらに引き延ばすので、未架橋時の結晶性熱可塑性樹脂における融点以上の高温にて破断することなく延伸処理を施すことができると共に、従来に比して高度に配向された状態を実現でき、また、架橋された非晶質部分の分子鎖に緊張状態を

もたらしことができるため、従来の製造方法では得られない弾性率、機械的強度、加熱寸法安定性等に優れた強化樹脂シートを提供することが可能となる。

【0121】請求項 2 に記載の発明によれば、熱可塑性樹脂シートが、結晶性熱可塑性樹脂と非晶性熱可塑性樹脂とを含み、非晶性熱可塑性樹脂が他の樹脂に対する接着性を効果的に高める。よって、機械的強度及び加熱寸法安定性に優れているだけでなく、他の樹脂等に対する接着性にも優れた強化樹脂シートを提供することができ

【0122】請求項3に記載の発明によれば、第1延伸工程において、延伸に先立って圧延処理が施され、それによって分子鎖が予備配向されるので、第1延伸工程による分子鎖の配向度を高めることができ、より一層機械的強度及び加熱寸法安定性に優れた強化樹脂シートを得ることができる。

【0123】請求項4に記載の発明によれば、MIが1以上の流動性に優れた結晶性熱可塑性樹脂を用いているため、高倍率延伸が可能となり流動性に優れた樹脂を用いているにもかかわらず、機械的強度及び加熱寸法安定

性に優れた強化樹脂シートを得ることができる。

【0124】請求項5に記載の発明によれば、シートの非晶質部のみが選択的に架橋され、それによって第2延伸工程によって結晶鎖を効果的に伸長し得るので、分子鎖をより一層高度に配向させることができる。

【0125】請求項6に記載の発明によれば、第2延伸工程後に内部応力を緩和させるための緩和工程が実施され、それによってシートに残存している内部応力が緩和されるので、加熱寸法安定性のより一層優れた強化樹脂シートを提供することができる。